

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-292739
(43)Date of publication of application : 11.11.1997

(51)Int.CI. G03G 9/097
G03G 9/087

(21)Application number : 08-105852 (71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD
(22)Date of filing : 25.04.1996 (72)Inventor : MAEDA MASAHIRO
KAMIYAMA MASAFUMI
OKUGAWA KATSUHIRO
HAMANAKA TAKAYUKI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a toner having a small particle size in which a charge controlling agent is well dispersed in a binder resin or the like by dispersing the charge controlling agent to have a specified number average particle size or smaller.

SOLUTION: This electrophotographic toner essentially consists of a binder resin, a pigment and a charge controlling agent. The main component of the monomer compsn. to constitute the binder resin is, for example, styrene. As for the pigment, carbon black can be used without any limitation such as a number average particle size. As for the charge controlling agent, for example a polymer compd. having polar functional groups such as carboxyl groups, or a resin-based charge controlling agent can be used. Especially, a metal-contg. pigment acts both as a pigment and a charge controlling agent. The charge controlling agent is dispersed in such a manner that the number average particle size of the agent is $\leq 0.3\mu\text{m}$. It is not preferable if the number average particle size is larger than $0.3\mu\text{m}$, because electrification among the toner particles is made inhomogeneous, which causes problems for developing characteristics.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.06.1998
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3058827
[Date of registration] 21.04.2000
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-292739

(43)公開日 平成9年(1997)11月11日

(51)Int.Cl. ^a G 0 3 G 9/097 9/087	識別記号 F I G 0 3 G 9/08	序内整理番号 3 4 4 3 8 1 3 8 4	技術表示箇所
---	--------------------------------	-----------------------------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全6頁)

(21)出願番号 特願平8-105852	(71)出願人 000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22)出願日 平成8年(1996)4月25日	(72)発明者 前田 昌宏 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
	(72)発明者 上山 雅文 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
	(72)発明者 奥川 克弘 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
	(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名) 最終頁に続ぐ

(54)【発明の名称】 電子写真用トナーおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 小粒径を有し、充電荷制御剤が結着樹脂等に

良好に分散されてなる電子写真用トナーを得ること

【解決手段】 数平均粒子径が0.3μm以下となるよう電荷制御剤が分散されていることを特徴とするトナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均粒子径が0.3μm以下となるように電荷制御剤が分散されていることを特徴とするトナー。

【請求項2】 前記電荷制御剤が含金属顔料であることを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項3】 前記電荷制御剤が樹脂系電荷制御剤であることを特徴とする請求項1のトナー。

【請求項4】 前記トナーが重合法により得られることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項5】 少なくとも重合性单量体、電荷制御剤、および重合開始剤を自由運動する攪拌部材を有する分散機を用いて分散しモノマー相を得た後、害モノマー相を水相に分散して重合せしめて結着樹脂を得、その後少なくとも該結着樹脂と着色剤とを溶融混練、粉碎、分級してトナーを得ることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項6】 少なくとも重合性单量体、電荷制御剤、着色剤、および重合開始剤を自由運動する攪拌部材を有する分散機を用いて分散してモノマー相を得た後、該モノマー相を水相に分散して重合造粒せしめてトナーを得ることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項7】 少なくとも重合性单量体、電荷制御剤、着色剤、および重合開始剤を有機溶剤中に分散してモノマー相を得た後、該モノマー相を水相に分散して重合造粒せしめてトナーを得ることを特徴とするトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真に使用されるトナー及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より電子写真法に用いられるトナーは、一般に、混練粉碎法により製造されている。この混練粉碎法とは、一般に熱可塑性樹脂などで代表される結着樹脂に、着色剤および電荷制御剤等を混合し、溶融混練した後、粉碎処理、分級処理を施す方法である。この粉碎法により製造されるトナーの粒子径は7～15μmの範囲にある。一方、近年、複写機またはプリンターには、高精細、高画質が要求されており、それに伴いトナーも小粒子径、具体的には7μm以下の粒子径を有するトナーが求められてきている。

【0003】しかしながら、上述の混練粉碎法により、収率よく小粒子径トナーを製造することは困難な状況である。また、一般に、混練においては広くハネ型攪拌機が使用されているが、電荷制御剤を結着樹脂に良好に分散させることができなかつた。これは、電荷制御剤に対するハネの接触頻度が十分でなかつたり、力の作用機構が適切でないためであると思われる。さらに、電荷制御剤の分散性に優れたトナーを得ようとすると、溶融混練を長時間行う必要があった。しかしながら、溶融混練を

長時間行うと、電荷制御剤の分散性が優れていても、樹脂分子鎖の切断による熱特性が悪化し、帶電性以外のトナーが必要とする特性が悪化するという問題、およびトナーがコスト高になるという問題が生じた。このため、トナー中の電荷制御剤の数平均粒子径は、一般に、1～3μm程度であった。

【0004】このような、トナーの小粒子化を背景として、重合性单量体からトナーを製造する、例えば、懸濁重合法が検討されている。懸濁重合法では、重合性单量体およびカーボンブラックなどの着色剤からなる、单量体組成物（モノマー相）を、懸濁安定剤を含有する水混和性媒体（水相）の中で、攪拌してトナーの粒径に造粒（造粒工程）し、あらかじめ添加されている重合開始剤または新たに加えられた重合開始剤が熱によって分解するとき発生するラジカルにより、重合性单量体を重合させて重合体を形成（重合工程）し、トナーを生成している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記懸濁重合法により、電荷制御剤が結着樹脂等に良好に分散されてなるトナーを得ることは困難であり、その数平均粒子径は1～3μm程度であった。これは電荷制御剤自体が極性を有しているため、結着樹脂自体の極性に対し、反発力や吸引力が作用して、単に分散しても電荷制御剤が良好に分散してなるトナーを得ることは困難であった。特に、小粒子径のトナーではその傾向が顕著であり、電荷制御剤の分散性に優れたトナーを得ることは困難であった。

【0006】結着樹脂に対する電荷制御剤の分散性が低いトナーは、トナー粒子間の帶電が不均一で現像特性に問題があった。このため、小粒径を有し、かつ電荷制御剤が結着樹脂等に良好に分散されてなるトナーを得ることが望まれていた。本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、小粒径を有し、かつ電荷制御剤が結着樹脂等に良好に分散されてなるトナー、およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、数平均粒子径が0.3μm以下となるように電荷制御剤が分散されていることを特徴とするトナーにより上記目的を達成した。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の電子写真用トナーおよびその製造方法を更に詳細に説明する。本発明の電子写真用トナーは、結着樹脂、顔料、および電荷制御剤から主に構成されている。トナー用結着樹脂をなす单量体組成物の主成分としては、例えば、下記のごとき重合可能な重合性单量体を用いることができる。この様な重合性单量体としては、例えばスチレン、およびα-メチルスチレン等のスチレンおよびその誘導体；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、およびメタクリル酸エチル等

のメタクリル酸およびその誘導体；そしてアクリル酸、アクリル酸メチル、およびアクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸およびその誘導体等の重合性单量体を挙げることができる。これらは目的に応じて、单量体単独または混合物として使用することができる。

【0009】また、耐オフセット性の改善のため、パラフィンワックスのようなワックス類、および低分子量ポリエチレンおよび低分子量ポリプロピレンのような低分子量ポリオレフィン等の離型性を有する低軟化点化合物を单量体組成物、または結着樹脂中に添加してもよい。

【0010】着色剤としては公知の顔料が用いられる。特に、カーボンブラックでは、個数平均粒径、吸油量、pH等に制限なく使用できる。例えば、三菱化学株式会社製、#10B、#5B、#40、#2400B、MA-100等の商品名で市販されている顔料が挙げられる。青、赤、黄色などの各種有彩色着色剤としては、单量体組成物中に分散、または溶解可能であり、トナーとして使用するときに鮮明かつ経時安定性にすぐれた色彩を呈するものを用いる。このような着色性顔料としては、フタロシアニン系顔料、ローダミンレーキ顔料、アゾレーキ顔料等が挙げられる。特に、例えば、銅フタロシアニン系のような含金属顔料は、下記に説明する電荷制御剤の役割も果たすため、顔料としては好ましいものである。

【0011】電荷制御剤としては、一般公知の物が使用できるが、例えば、カルボキシル基、スルホン酸エステル、または含塩素基を有する有機化合物の金属錯体、ニグロシン系化合物、アジン化合物、主鎖または側鎖にスルホン酸、スルホン酸の塩、および4級アンモニウム塩等の極性官能基を有する高分子化合物、樹脂系電荷制御剤（例えば、藤倉化成社のFCA-1001-N等）等を挙げることができる。特に、先に説明したように、含金属顔料は、顔料と電荷制御剤との両役割を果たすことができるため、電荷制御剤としても好ましいものである。

【0012】本発明の電子写真用トナーにおいては、数平均粒子径が0.3μm以下となるように電荷制御剤が分散されている。数平均粒子径が0.3μmより大きいと、トナー粒子間の帶電が不均一で現像特性に問題を生じるため、好ましくない。

【0013】なお、本明細書においては、「数平均粒子径」とは、以下の測定条件での値をいうものとする。トナーを包埋剤（エポキシ樹脂（日本EM社製、商品名：Queto 1812）10.9g、ドデセニルコハク酸無水物（DDSA）3.9g、メチルナディック酸無水物（MNA）7.66g、およびトリ（ジメチルアミノメチル）フェノール（DMP）0.18gからなる混合液）に均一に分散し、40°Cで1週間加熱して硬化させる。硬化後、トナー包埋エポキシ樹脂をミクロトーム（DuPont社製、商品名：MF6000）で薄片化し

て、透過型電子顕微鏡（Topcon社製、商品名：LEM-2000）で撮影し、得られた画像を画像解析装置（PIAS社製、商品名：LA525）にかけて分散状態、粒子数などを解析し「数平均粒子径」を求める。

【0014】次に、上記優れた電荷制御剤の数平均粒子径を有する、本発明の電子写真用トナーの製造方法を説明する。第一の製造方法は、少なくとも重合性单量体、電荷制御剤、および重合開始剤を自由運動する攪拌部材を有する分散機を用いて分散してモノマー相を得た後、該モノマー相を懸濁安定剤を含有する水相に分散して重合せしめて結着樹脂を得、その後少なくとも該結着樹脂と着色剤とを溶融混練、粉碎、分級してトナーを得る製造方法である。この自由運動する攪拌部材を有する分散機によれば、重合性单量体に電荷制御剤を分散させるのに好ましい攪拌部材の接触頻度や、力の作用機構を実現できるので、電荷制御剤が数平均粒子径が0.3μm以下となるように分散された結着樹脂を得ることができる。従って、該結着樹脂を使用して溶融混練、粉碎、分級して得たトナーにおいても電荷制御剤は数平均粒子径が0.3μm以下となるように分散された状態となっている。なお、自由運動する攪拌部材とは、ガラス製やセラミック製等のボールが該当し、分散機中で該ボールが自由運動するものである。上記分散機としては、高能率高速分散機を例示することができ、より具体的には、シンマルエンタープライズ社のDYNOMILという商品名で市販されている分散機、または大島鉄工所や牧野鉄工所社等より市販されているボールミル型の分散機が好ましい。上記DYNOMILにおける好ましい攪拌条件はトナーの特性により変化するが、数平均粒子径が0.3μm以下となるように電荷制御剤が分散されているトナーを得るには、1500rpm～10000rpmで10分間～1時間攪拌すればよい。

【0015】また、第二の製造方法は、少なくとも重合性单量体、電荷制御剤、着色剤、および重合開始剤を自由運動する攪拌部材を有する分散機を用いて分散してモノマー相を得た後、該モノマー相を懸濁安定剤を含有する水相に分散して重合造粒せしめてトナーを得る製造方法である。このように、モノマー相を自由運動する攪拌部材を有する分散機を用いて分散することによって、電荷制御剤が数平均粒子径が0.3μm以下となるように重合性单量体内部に分散された状態となり、このモノマー相を直接水相中で重合造粒することで電荷制御剤が数平均粒子径が0.3μm以下となったトナーを得ることができる。モノマー相を水相に分散して重合造粒せしめる方法は、通常使用されている攪拌機を使用すればよく、該攪拌機としては、特殊機化工業社からHOMOMIXERという商品名で市販されている攪拌機を挙げることができる。このときの攪拌条件は、所望の粒子径などにより設定される。一般に、7μm程度の粒子径を有するトナーを得るには、10000～15000rpm

で5分間程度攪拌した後、50°C～90°C程度の重合温度で3時間～10時間、低速度で攪拌しながら重合反応を行えばよい。反応終了後、トナー粒子の線状、渋過、乾燥を行うことにより、本発明の電荷制御剤が均一に分散されてなるトナーを得ることができる。

【0016】また、第3の製造方法は、少なくとも重合性单量体、電荷制御剤、着色剤、および重合開始剤を有機溶剤中に分散してモノマー相を得た後、該モノマー相を懸濁安定剤を含有する水相に分散して重合造粒せしめてトナーを得る製造方法である。上記瀬尾増俸法においては、電荷制御剤には重合性单量体中に分散しにくいものがあるため、有機溶剤中に電荷制御剤を分散させた後、得られた有機混合液に重合性单量体を加えることが好ましい場合がある。有機溶剤中に電荷制御剤を加えた後、重合性单量体を添加すると、該電荷制御剤が良好に均一に有機溶剤中に分散され、もって後から添加する重合性单量体に該電荷制御剤が均一分散するからである。また、モノマー相は、重合性单量体、電荷制御剤、着色剤等を有機溶剤中に分散した後、重合性開始剤を添加し得ることが好ましい。重合性開始剤を重合性单量体等と混合始動時に分散した場合は、重合開始剤が失活または暴走反応し、充分な重合反応を得られない場合があるからである。上記有機溶剤としては、重合性单量体に可溶な公知の物が使用できる。例えば、テトラヒドロフラン、アセトン、トルエン、メタノール等が使用できる。上記重合開始剤は重合性单量体に可溶であることが好ましく、例えば、2、2'-アゾビスイソブチロニトリル、2、2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレノニトリル)、および2、2'-アゾビス-4-メトキシ-2、4-ジメチルバレノニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；およびベンゾイルバーオキサイド、メチルエチルケトンバーオキサイド、およびイソプロピルバーオキシカーボネート等の過酸化物系重合開始剤を挙

- ・ 結着樹脂
- ・ カーボンブラック (三菱化成社製)
- ・ 低分子量ポリプロピレン樹脂

(三洋化成工業社製 ビスコール50P)

ついで、先に説明した条件で、トナーの電荷制御剤の分散状態を測定した。その結果、トナー中の電荷制御剤の数平均粒子径は0.29μmであった。

【0018】<実施例2>スチレン80部、およびアクリル酸n-ブチル20部からなる重合性单量体に、カーボンブラック5部 (三菱化成社製、商品名: #40)、電荷制御剤 (保土谷化学工業社製: 商品名: T-4-48) 4.0部、および2、2'-アゾビスバレノニトリル5部を添加し、DYNOMILL (シンマルエンターブライゼス社製分散機) を用いて、重合性单量体中に十分カーボンブラック、電荷制御剤を分散させモノマー相を調製した。次に、第三リン酸カルシウム3部 (対水相)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.05部 (対水相) を水に分散し、250部の水相を調製した。この様にして調製したモノマー相と水相との相比 (重量) が1対4となるように調製してビーカーにいれ、室温でTKホモミキサー (特殊機化工業社製) を用いて10000rpmで1分攪拌し造粒した。造粒後、液滴が沈澱しない程度に攪拌しながら、80°C、5時間の条件で单量体組成物を重合させた。得られた重合体組成物 (結着樹脂) を冷却、ろ過した後、硝酸で重合粒子表面の第三リン酸カルシウムを除去し水で洗浄液が中性になるまで洗浄し乾燥させトナー用結着樹脂を得た。次に、この樹脂を使用して実際に混練粉碎法によりトナーを試作する。下記の配合からなる組成物を混合した後、エクストルーダーにて熱溶融混練し、冷却後ジェットミルにて粉碎および分級して平均粒子径が7μmの混練粉碎法によるトナー粒子を得た。

100部

#40)

5部 (対結着樹脂)

2部 (対結着樹脂)

50P)

0.05部 (対水相) を水に分散し、250部の水相を調製した。この様にして調製したモノマー相と水相との相比 (重量) が1対4となるように調整してビーカーにいれ、室温でTKホモミキサー (特殊機化工業社製) を用いて10000rpmで1分攪拌し造粒した。造粒後、液滴が沈澱しない程度に攪拌しながら、80°C、5時間の条件で单量体組成物を重合させた。上記により得た重合体組成物を冷却、ろ過した後、硝酸で重合粒子表面の第三リン酸カルシウムを除去し、水で洗浄液が中性になるまで洗浄し乾燥させ重合トナーを得た。得られたトナーの粒子径は7μmであり、電荷制御剤の分散状態は数平均粒子径は0.25μmであった。

【0019】<比較例1> DYNOMILLによる

カーボンブラック及び電荷制御剤の分散を行わない以外は実施例2と同様にして、比較用のトナーを得た。得られたトナーの粒子径は7μmであり、電荷制御剤の分散状態は数平均粒子径は1.0μmであった。

【0020】<実施例3>電荷制御剤としてT-4-48のかわりに(藤倉化成社製、樹脂系負電荷制御剤、商品名: FCA-1001-N)を1部使用する以外は実施例2と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの粒子径は7μmであり、電荷制御剤の分散状態は透過型電子顕微鏡の解析限界以下であった。

<実施例4>スチレン80部、およびアクリル酸n-ブチル20部からなる重合性单量体に、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名:#40)10部、電荷制御剤(保土谷化学工業社製、商品名:T-77)2部、およびラウリル酸バーオキサイド(化薬ヌーリー社製、商品名:LPO)1部を加えて、さらにポールミルにかけカーボンブラック、電荷制御剤の分散を行った。これにジイソシアネート(日本ポリウレタン社製、商品名:T-80)10部、および開始剤N、N'-アゾビスイソバレロニトリル7部を添加攪拌を行いモノマー相を調製した。次に、第三リン酸カルシウム3部(対水相)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.05部(対水相)を水に分散し、250部の水相を調製した。この様にして調製したモノマー相と水相との相比(重量)が1対4となるように調製してビーカーにいれ、室温でTKホモミキサー(特殊機化工業社製)を用いて10000rpmで1分攪拌し造粒した。造粒後、水40g、およびエチレンジアミン20gを添加して、攪拌を行い、90℃、5時間で重合を行った。得られたトナー粒子径は7μmであり、電荷制御剤の分散状態は数平均粒子径は0.24μmであった。

【0021】<実施例5>スチレン85部、およびアクリル酸n-ブチル15部からなる重合性单量体に、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名:#40)10部、テトラヒドロフラン10部、および電荷制御剤(保土谷化学工業社製、商品名:T-77)2部を加え超音波分散を行い、さらに開始剤N、N'-アゾビスイソバレロニトリル7部を添加攪拌を行うことによりモノマー相を調製した。次に、第三リン酸カルシウム3部(対水相)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.05部(対水相)、および過硫酸アンモニウム0.5部(対水相)を水に分散し、250部の水相を調製した。この様にして調製したモノマー相と水相との相比(重量)が1対4となるように調整しビーカーにいれ、室温でTKホモミキサー(特殊機化工業社製)を用いて

10000rpmで1分攪拌し造粒した。造粒後、攪拌しながら、90℃、5時間で重合を行った。得られたトナーの粒子径は7μmであり、電荷制御剤の分散状態は数平均粒子径は0.15μmであった。

【0022】<実施例6>有機溶剤としてテトラヒドロフラン10部の代わりに、メタノール100部を使用する以外は実施例5と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの粒子径は7μmであり、電荷制御剤の分散状態は数平均粒子径は0.14μmであった。

【0023】実施例および比較例で得られた電子写真用トナーの帯電量分布を以下の条件で測定した。キャリアにノンコートフェライトキャリア(同和鉱業社製、商品名:DFC-200(type S))を使用し、T/Dを5%の条件で攪拌(100rpm、30min)した後、q-MATER(エッピング氏開発の帯電量分布測定装置)を使用して測定した。測定結果を図1~図7に示す。

【0024】上記図1~7から明らかなように、実施例のトナーは全て帯電分布の形状がシャープであり、電荷制御剤で調整した極性とは逆の逆極性トナー粒子の発生がないことが確認された。一方、比較例1のトナーは帯電量分布の形状がブロードであり、逆極性トナー粒子の発生が確認された。また、得られたトナーを複写機で複写し、画像を黙視により評価した結果、市場のカブリ、感光体上のカブリも少なく良好な画像を得られることが判明した。

【0025】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーおよびその製造方法によれば、帯電分布が均一な電子写真用トナーを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において得られたトナーの帯電分布を示す図である。

【図2】実施例2において得られたトナーの帯電分布を示す図である。

【図3】実施例3において得られたトナーの帯電分布を示す図である。

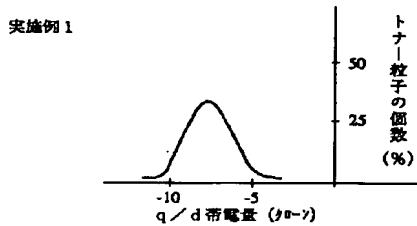
【図4】実施例4において得られたトナーの帯電分布を示す図である。

【図5】実施例5において得られたトナーの帯電分布を示す図である。

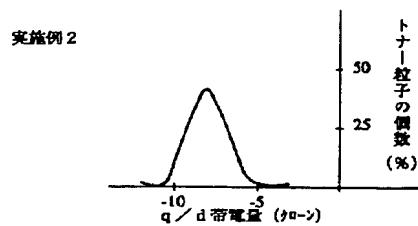
【図6】実施例6において得られたトナーの帯電分布を示す図である。

【図7】実施例7において得られたトナーの帯電分布を示す図である。

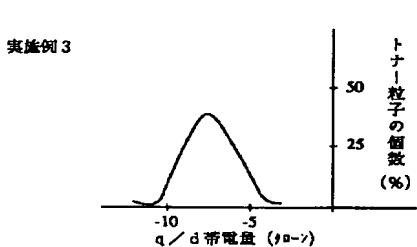
【図1】



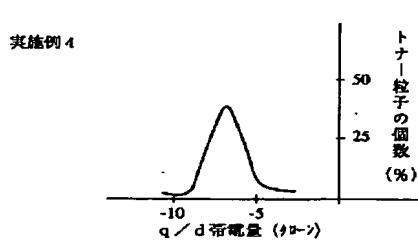
【図2】



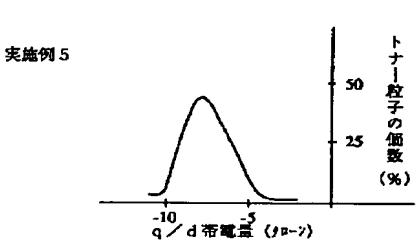
【図3】



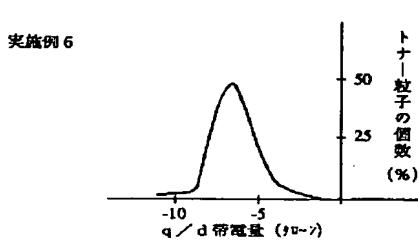
【図4】



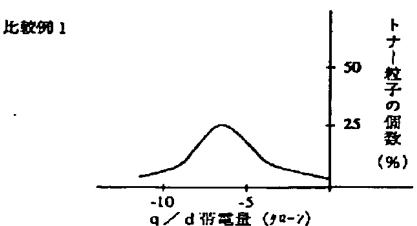
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 浜中 孝之

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所技術研究所内